

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-209997

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl.⁵

G 2 1 F 9/06

識別記号

5 5 1 A 9216-2G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-15738

(22)出願日 平成4年(1992)1月31日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71)出願人 000170004

高菱エンジニアリング株式会社

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目8番25号

(72)発明者 柿本 朗

兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72)発明者 西原 幸夫

兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1

号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

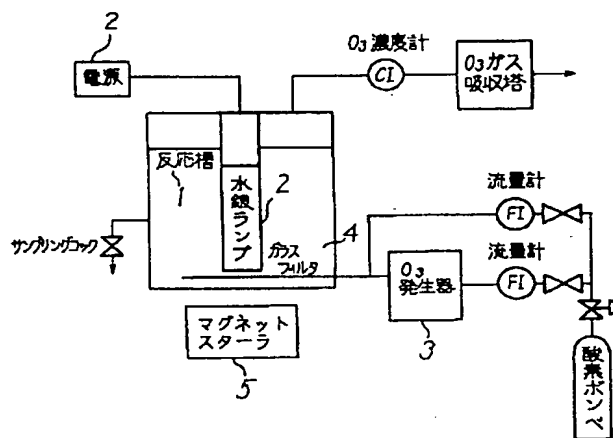
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 除染廃液中のキレート剤の分解方法

(57)【要約】

【目的】 原子力発電設備の一次系機器除染の廃液のキレート剤の分解方法に関する。

【構成】 原子力発電設備の一次系機器除染廃液にオゾンを追加して攪拌すると同時に、紫外線を照射して除染廃液中のキレート剤を分解する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子力発電設備の一次系機器除染廃液にオゾンを加えて攪拌すると同時に、紫外線を照射することを特徴とする除染廃液中のキレート剤の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は原子力発電設備の一次系機器除染の廃液のキレート剤の分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 原子力発電所においては、定検時の被曝低減を目的として一次冷却材ポンプ等高線量の機器の除染が行われ、この除染剤にはシュウ酸、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などの有機物の水溶液が用いられている（代表的なものとしては、特開昭52-118200号公報参照）。一方、原子力発電所から排出されるセメント固化体やアスファルト固化体は埋設処分にあたりシュウ酸、クエン酸、EDTAなどキレート作用をもつ物質を含まないことが要求されていることから、除染時の廃液もそのままでは通常の廃液と同様には処分ができない状況にある。また、これまでキレート剤を分解するための適切な処理方法がなく処分に困っていた。そのため、除染廃液中のキレート剤を何らかの方法で分解することが求められている。

【0003】 従来、用排水中の有機物を分解する方法としては種々検討されており、例えば以下のように大別できる。

（1）酸化剤添加法：塩素系酸化剤、過酸化水素、オゾンなどを添加する。

（2）湿式酸化法：酸化雰囲気下で高温高压において熱分解する。（触媒を用いる場合もある）

（3）電解酸化法：電極反応による酸化分解（オゾンなどの酸化剤を併用する場合もある）

（4）触媒酸化法：触媒として金属塩ないし金属を用い酸化剤で分解する。

（5）光触媒酸化法：紫外線（以下「UV」と称する）などの照射下で金属塩ないし半導体触媒を用いて酸化分解する。

（6）UV湿式酸化法：UV+塩素系酸化剤、UV+H₂O₂、UV+オゾン、UV+オゾン+超音波、UV+H₂O₂+オゾン。

【0004】 これらの方法のうち、「酸化剤添加法」はシュウ酸、クエン酸、EDTAなどの有機酸の分解は殆どできない。又、「湿式酸化法」は完全酸化が可能であるが、高压、高温が必要であることから原子力発電所の放射線管理区域内での適用は難しい。又、「電解酸化法」は電気を流す必要上対象液にある程度の電導度が必要なため、電解質の添加が必要となり最終廃棄物量を増加させること、並びに水分解による水素ガス発生による危険があることから適用は困難である。又、フェントン処理に代表される「触媒酸化法」は最終廃棄物増加原因

となる金属塩や金属を多量に必要とし、かつ除染剤の主成分である有機酸の分解性能が悪いことなど問題が多い。又、「光触媒酸化法」は反応速度を増加させるためには触媒を粉体などにして分散させる必要があり、その回収装置の付帯が必要なことや、半導体が光を吸収して電子が励起した後の正孔による酸化反応であることから、電子を消費するために水分解による水素発生等が必然的に起こるため安全上問題がある。さらに、又「UV湿式酸化法」は有機酸の分解速度も速く、酸化剤以外にはほとんど薬剤を用いないため最終廃棄物を増加させることもなく最も有望な方法であり、その中でもUVとオゾンを併用する方法が最も分解速度が速いという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記技術水準に鑑み、除染剤中のキレート剤、特に、シュウ酸、クエン酸、EDTAを比較的短時間で分解し、使用薬品の減少、二次廃棄物の減少をも可能にした原子力発電設備の一次系機器除染廃液中のキレート剤の分解方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は原子力発電設備の一次系機器除染廃液にオゾンを加えて攪拌すると同時に、紫外線を照射することを特徴とする除染廃液中のキレート剤の分解方法である。

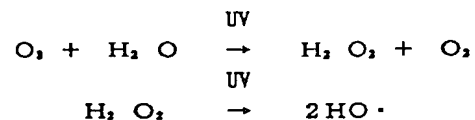
【0007】 本発明によれば、シュウ酸、クエン酸、EDTAを含む除染液にO₃を吹き込み、併せて水銀ランプによるUVを液中で放出させることにより、有機性炭素（以下、TOCという）として検出限界値（約0.1ppm）以下まで分解することができる。

【0008】 分解条件としては除染廃液量500ミリリットルに対し、水銀ランプ：5～20W/リットル、O₃吹き込み量：0.5～2g O₃/リットル・時、分解（処理）時間：0.5～3時間で可能である。

【0009】

【作用】 本発明は反応槽にキレート剤含有廃液を入れ、反応槽の下部からオゾンガスを噴出させながら、同槽に設けられた水銀ランプのUVを照射することによって、キレート剤のジカルボン酸を酸化、分解させることができる。

【0010】 H₂O₂やオゾンにUVを照射すると、種々の反応が起こるが、主たる反応として次の反応が起こると言われている。



有機物であるキレート剤はこのヒドロキシラジカル（OH \cdot ）の酸化力により酸化される。

【0011】 オゾンにUVを照射すると一度H₂O₂を

生じ、その H_2O_2 がUVにより $OH\cdot$ に分解されるため、溶解度で濃度が決まるオゾンより幾らでも添加濃度を上げることが可能な H_2O_2 の方が有機物の分解速度が大きいように考えられるが、実際は H_2O_2 の自己分解速度が遅いため、UV-オゾン法に較べ分解速度が遅い。

【0012】

【実施例】本発明の一実施例を図1によって説明する。図1に示した装置において、1は反応槽、2は水銀ランプ、3は O_3 発生器、4はガラスフィルタ、5はマグネットスターラであり、その他に電源、酸素ポンプ、流量計、サンプリングコック、 O_3 濃度計、 O_3 ガス吸収塔が設けられている。

【0013】反応槽1にキレート含有液を入れ、こゝへ O_3 発生器3からのオゾンをガラスフィルタ4を通じてガス状で注入し、併せ水銀ランプ2より発生するUVを液中に照射する。マグネットスターラ5は反応槽1中の液を攪拌するために設けてある。これにより、キレートは分解されるが、この時、余剰のオゾンが大気中に放出されることを防ぐために、 O_3 ガス吸収塔を設けるべきである。

【0014】（実験1）上記装置を用いて、シュウ酸、クエン酸の分解試験を行った。分解試験の条件は下記の通りである。

有機物 : シュウ酸、クエン酸
濃度 : $\approx 200\text{mg-TOC/リットル}$
液量 : 500ミリリットル
温度 : 25℃
水銀ランプ : 4.9W×4本
ランプケース径 : 14mmφ
攪拌回転数 : 1000rpm

【0015】この結果、シュウ酸分解結果を図2に、またクエン酸分解結果を図3に示す。図2、図3において、横軸は分解時間、縦軸はC（分解後TOC濃度）/C₀（初期TOC濃度）であって、TOC残存率を示す。

【0016】図2、図3の結果から、オゾンに更に H_2O_2 を添加して酸化力を強めようとしても、かえってシュウ酸、クエン酸の分解は遅くなることが明らかとなり、また H_2O_2 とUVとの併用によるよりも本発明方法の方が優れていることが判る。

【0017】（実験2）次に、下記の条件でUV- O_3 酸化法におけるオゾン供給量の影響確認試験を行った。

有機物 : クエン酸
濃度 : 200mg-TOC/リットル
液量 : 500ミリリットル
温度 : 25℃
水銀ランプ : 4.9W×4本
ランプケース径 : 14mmφ
攪拌回転数 : 1000rpm

ガス供給量 : 20リットル/h

【0018】この結果を図4に示す。図4において、横軸は供給オゾン量（g/リットル・h）、縦軸は100%分解時間（h）を示す。この図4より、オゾン量が多いと分解時間が短いことが判る。

【0019】（実験3）次に、下記の条件でUV- O_3 酸化法におけるUV強度の影響確認試験を行った。

有機物 : シュウ酸、クエン酸
濃度 : 200mg-TOC/リットル
液量 : 500ミリリットル
温度 : 25℃
水銀ランプ : 4.9W
ランプケース径 : 14mmφ
攪拌回転数 : 1000rpm
ガス供給量 : 20リットル/h
オゾン供給量 : 2.24g/リットル・h

【0020】この結果を図5に示す。図5において、横軸はランプ数（本）、すなわちUV強度を示し、縦軸は100%分解時間（h）を示す。この図5より、液量500ミリリットルではUVは4.9W×2=9.8W程度で十分であることが判る。

【0021】（実験4）さらに、次に下記の条件でUV- O_3 酸化法における液中のシュウ酸、クエン酸の濃度と分解時間の関係の確認試験を行った。

液量 : 500ミリリットル
温度 : 25℃
水銀ランプ : 4.9W×4本
ランプケース径 : 14mmφ
ガス供給量 : 20リットル/h
オゾン供給量 : 2.24g/リットル・h
攪拌回転数 : 1000rpm

【0022】この結果を図6に示す。図6において、横軸はクエン酸、シュウ酸の濃度（mg-TOC/リットル）、縦軸は液中のTOC濃度が検出限界となる分解所要時間（h）を示す。この図6より、クエン酸、シュウ酸の濃度が高い場合には分解所要時間が当然長時間になることが判る。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、原子力発電設備の一次系機器除染廃液中のキレート剤の分解を完全に行うことができ、このことから原子力発電所で使用した除染剤を固化剤で固化体とし、埋設処分を行なうことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するに適した装置の一態様の説明図。

【図2】シュウ酸の分解実験における本発明の効果を立証する図表。

【図3】クエン酸の分解実験における本発明の効果を立証する図表。

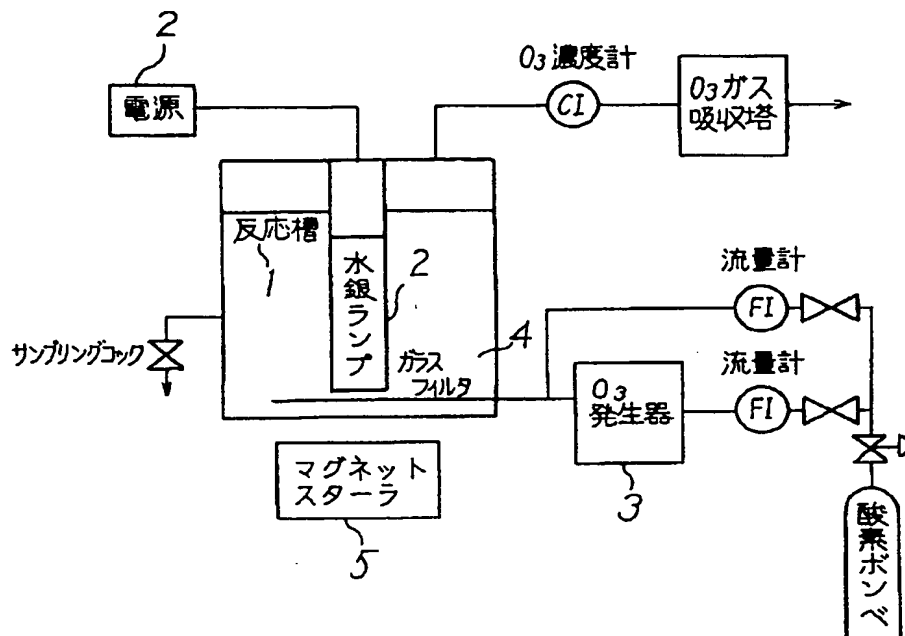
【図4】本発明のUV-O₃酸化法におけるオゾン供給量の影響確認試験の結果を示す図表。

【図5】本発明のUV-O₃酸化法におけるUV強度の影響確認試験の結果を示す図表。

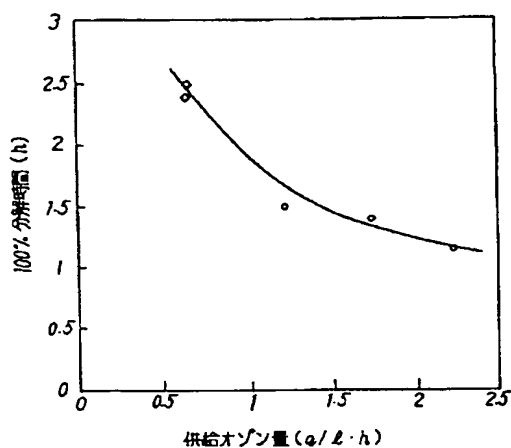
影響確認試験の結果を示す図表。

【図6】本発明のUV-O₃酸化法におけるシュウ酸、クエン酸の濃度と分解時間の関係を示す図表。

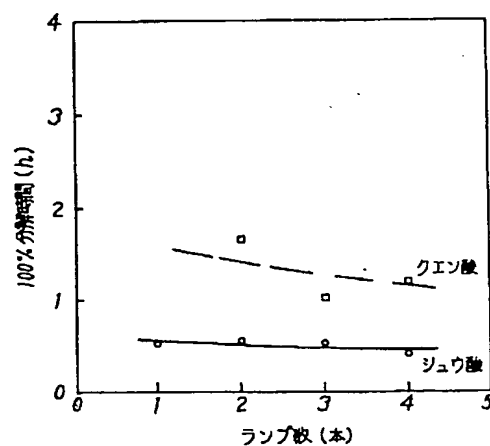
【図1】



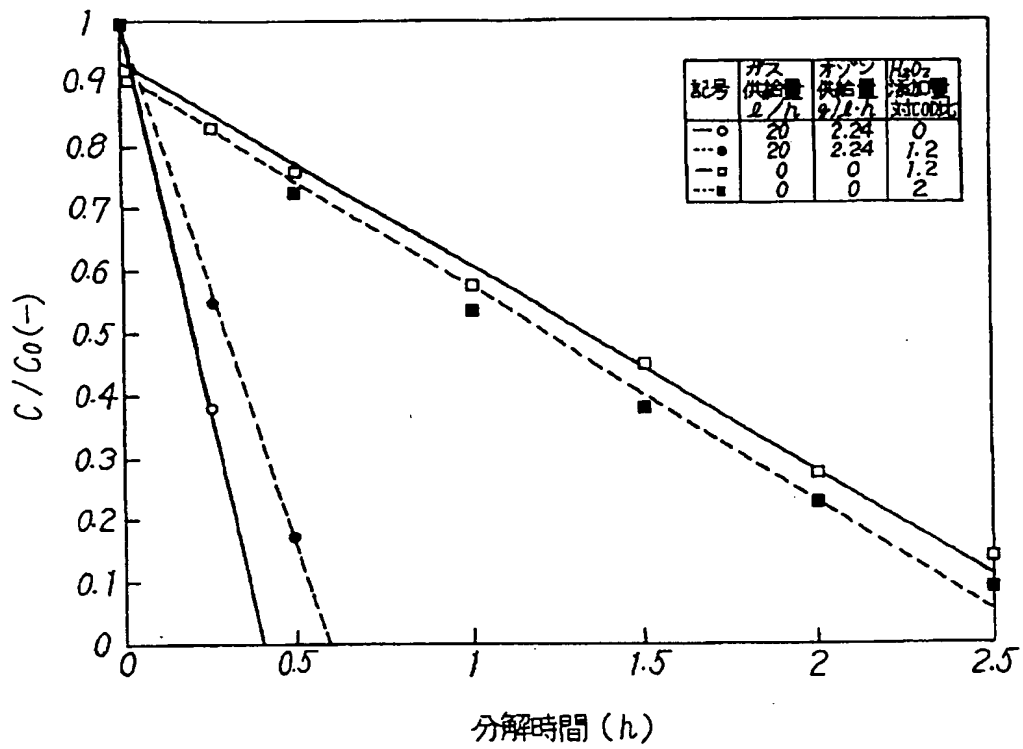
【図4】



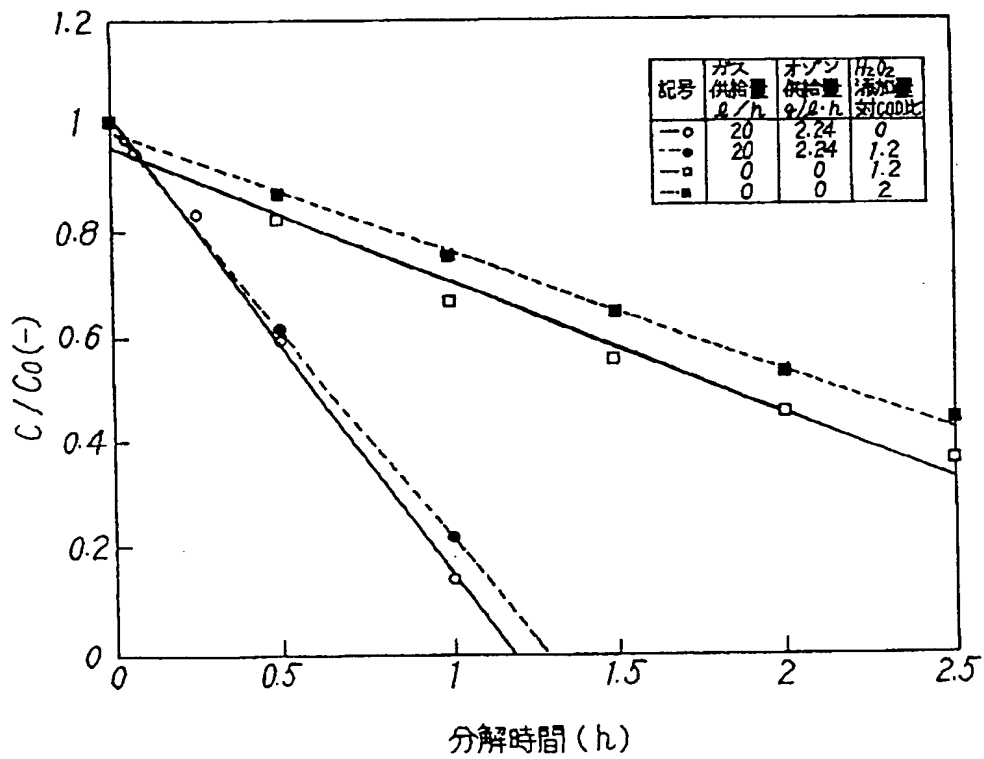
【図5】



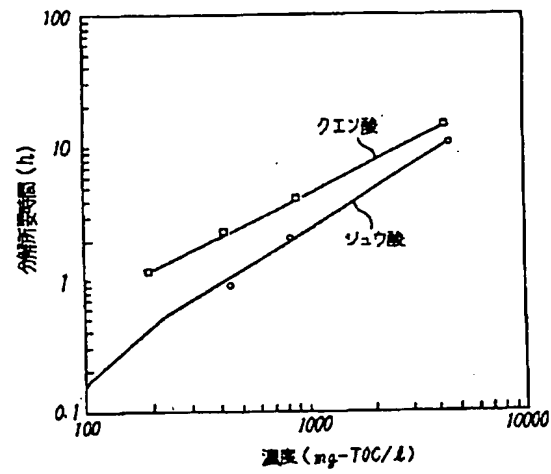
【図2】



【図3】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 雄三
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目1番16号
株式会社三菱ハイテック内

(72)発明者 中安 巖
兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目8番25号
高菱エンジニアリング株式会社内